Ueber den Einfluss freier Säuren

auf die Reaktion

zwischen Ferrisalzen und Jodkalium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Carl Capelle

aus Hannover.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1896.

Ueber den Einfluss freier Säuren

auf die Reaktion

zwischen Ferrisalzen und Jodkalium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Carl Capelle

aus Hannover.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1896.

Von der Fakultät angenommen den 22. Juli 1896.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0145

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. *Karl Seubert* im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen begonnen und in Hannover zu Ende geführt, nachdem Herr Professor *Seubert* dort die Leitung des anorganisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule übernommen hatte.

Ich nehme mit Freuden Gelegenheit, Herrn Professor *Seubert* meinen besten Dank auszusprechen für die vielseitige Unterstützung, die er mir im Laufe dieser Untersuchungen gewährte.

Einleitung.

Bei Versuchen über den Einfluss, den ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure auf die Reaktion zwischen Ferriacetat und Jodkalium ausübt, hatten Seubert und Rohrer[1]) gefunden, dass dabei zunächst eine Jodabscheidung stattfindet, welche jener mit Ferrichlorid bezw. Ferrisulfat und Jodkalium etwa gleichkommt, dass ein stärkerer Zusatz dieser Säuren aber die Menge des freien Jodes wieder verringert. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Karl Seubert unternahm ich es, die von ihm und Rohrer ausgeführten Versuchsreihen zu ergänzen und durch Hereinziehung weiterer Säuren zu vervollständigen, um so etwa vorhandene allgemeinere Gesetzmässigkeiten, welche sich hierbei geltend machen, aufzufinden.

Die nachfolgenden Untersuchungen erstreckten sich auf Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure für Ferrichlorid und Jodkalium; auf Salpetersäure und die drei gechlorten Essigsäuren für Ferriacetat und Jodkalium; im Anschluss daran wurden einige Versuchsreihen ausgeführt, die das Verhalten der Ferrisalze der gechlorten Essigsäuren berühren.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 395 u. ff.

Die Einwirkung von Ferrichlorid auf Jodkalium in saurer Lösung.

Für die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Jodkalium wurde der Einfluss von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure untersucht. Die Beobachtungen betrafen den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei Gegenwart je einer Molekel Säure, ausserdem die bei stetig gesteigerten Säuremengen eintretenden Gleichgewichtszustände.

Die Lösungen.

1) Die erwähnten Mineralsäuren wurden in normalen bezw. $^1/_{10}$-normalen Lösungen erhalten durch Einstellung gegen reinen Borax unter Verwendung von Helianthin als Indikator; normale Essigsäure mit Hülfe einer gegen Schwefelsäure eingestellten, kohlensäurefreien Normalnatronlauge.

2) $^1/_{10}$-normale Jodkaliumlösung wurde durch Lösen von 16,557 g getrockneten, jodsäurefreien Jodkaliums zu einem Liter dargestellt.

3) $^1/_{10}$-normale Natriumthiosulfatlösung wurde durch Auflösen von ca. 25 g des umkristallisierten Salzes zu einem Liter und Einstellen auf gewogene Mengen sublimierten Jodes erhalten. 0,372 g Jod erforderten 29,01 ccm Thiosulfatlösung (berechnet 29,03).

4) $^1/_{100}$-normale Jodlösung wurde gegen die $^1/_{10}$-normale Thiosulfatlösung eingestellt.

5) $^1/_{10}$-normale Ferrichloridlösung wurde aus einem sublimierten Präparat von Kahlbaum dargestellt. Der Chlorgehalt wurde dem Eisengehalt entsprechend durch Zusatz normaler Salzsäure berichtigt. Das Eisen wurde gewichtsanalytisch als Eisen-

oxyd bestimmt und in 20 ccm der Lösung 0,1595 g Fe_2O_3 oder 0,11165 g Fe (berechnet 0,11176) gefunden.

Ausführung der Versuche.

Die Beobachtungen geschahen in derselben Weise wie in den vorerwähnten Arbeiten. Die Säuren wurden bis zu fünf Molekeln in $^1/_{10}$-normaler, grössere Mengen in normaler Konzentration zugesetzt.

Das ausgeschiedene Jod wurde meistens mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat und $^1/_{100}$-Jod direkt titriert, bei grossen Säuremengen war wegen der Bildung von festem Jod ebenso wie bei Ueberschuss von Eisensalz Ausschüttelung mit Schwefelkohlenstoff nötig. Als Indikator diente stets Stärkelösung. Das Flüssigkeitsvolumen jedes Versuches betrug 100 ccm.

I. Abschnitt.

A. Einwirkung von Salzsäure auf Ferrichlorid und Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion zwischen je einer Molekel Ferrichlorid, Jodkalium und Salzsäure.

10 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 70 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$n-HCl + 10 ccm $^1/_1$ n-KJ.

Zeit in Stunden	Freies Jod	$(FeCl_3+KJ)$ [1]
$^1/_4$	31,9 [2])	27,9
$^1/_2$	39,2	32,0
1	46,4	37,6
2	52,6	42,5
3	56,0	45,5
4	57,9	47,7
5	59,3	49,7
6	60,0	51,0
7	60,5	52,3
8	61,1	53,7
9	61,5	54,0
15	64,5	56,5
24	65,2	58,9
96	68,0	—

1) A. Dorrer, Inaug. Dissert., Tübingen 1893.

2) Die Zahlen für freies Jod bedeuten hier und später stets Prozente des theoretischen Maximums an freiem Jod.

2) Endzustände für Ferrichlorid und Jodkalium bei stetig gesteigerten Mengen Salzsäure.

Zeit 96 Stunden.

$FeCl_3 + KJ + xHCl$.

x =	Freies Jod	
0	59,9	($FeCl_3 + HJ = 73{,}2$)
1	68,3	
2	68,5	
3	68,7	
4	68,0	
5	67,8	
6	67,1	
7	66,1	
8	65,4	
9	64,9	
10	64,8	
30	62,1	
50	62,1	
80	—	

B. Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrichlorid und Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion zwischen je einer Molekel Ferrichlorid, Jodkalium und Salpetersäure.

10 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$+70 ccm H_2O+10 ccm $^1/_{10}$n-HNO_3+10 ccm $^1/_1$ n-KJ.

Zeit in Stunden	Freies Jod	$Fe(NO_3)_3$+KJ) [1]
$^1/_4$	41,5	22,0
$^1/_2$	46,0	27,3
1	50,7	33,4
2	54,4	39,4
3	56,6	41,6
4	58,5	43,1
5	60,8	44,6
6	60,8	45,4
7	60,7	46,2
8	61,6	47,1
9	63,4	47,8
15	65,0	50,8
24	65,8	54,0
72	65,7	59,5

1) D. J. Stanojewitsch, Inaug.-Diss. Tübingen 1896.

2) Endzustände für Ferrichlorid und Jodkalium bei stetig gesteigerten Mengen Salpetersäure.

Zeit 48 Stunden.

$FeCl_3 + KJ + xHNO_3$.

x =	Freies Jod	$(Fe(NO_3)_3 + HJ = 62{,}3$
0	59,9	
1	65,8	
2	65,2	
3	65,6	
4	65,7	
5	65,2	
6	64,3	
7	64,7	
8	64,3	
9	64,1	
10	63,6	
30	61,1	
50	60,4	
80	61,7	

C. Einwirkung von Schwefelsäure auf Ferrichlorid und Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion zwischen je einer Molekel Ferrichlorid, Jodkalium und Schwefelsäure.

10 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 70 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_1$ n-H_2SO_4 + 10 ccm $^1/_{10}$n-KJ.

Zeit in Stunden	Freies Jod	$(Fe(SO_4)^3/_2 + KJ)$
$^1/_4$	25,6	11,4
$^1/_2$	29,3	14,0
1	33,2	19,0
2	39,4	24,0
3	41,3	26,6
4	42,9	28,0
5	44,0	29,0
6	45,2	30,0
7	46,4	30,8
8	47,9	31,4
9	49,1	32,0
15	53,5	35,0
24	55,6	38,6
48	56,0	39,4
72	57,9	—
96	56,4	—

2) Endzustände für Ferrichlorid und Jodkalium bei stetig gesteigerten Mengen Schwefelsäure.

Zeit 48 Stunden.

$FeCl_3 + KJ + xH_2SO_4$.

x =	freies Jod	$Fe(SO_4)^3/_2 + HJ = 45{,}6$)
0	59,9	
1	56,0	
2	50,8	
3	47,7	
4	46,6	
5	45,6	
6	44,0	
7	42,4	
8	41,9	
9	41,2	
10	40,4	
30	38,3	
50	37,0	
80	39,1	

D. Einwirkung von Essigsäure auf Ferrichlorid und Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion zwischen je einer Molekel Ferrichlorid, Jodkalium und Essigsäure.

10 ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$ + 70 cc H_2O + 10 ccm $^1/_1$ n-$C_2H_4O_2$ + 10 ccm. $^1/_{10}$n-KJ,

Zeit in Stunden	Freies Jod	($FeCl_3$ + KJ)
$^1/_4$	25,6	27,9
$^1/_2$	31,9	32,0
1	36,5	37,6
2	42,1	42,5
3	46,2	45,5
4	47,9	47,7
5	49,9	49,7
6	50,3	51,0
7	52,0	52,3
8	52,6	53,7
9	53,3	54,0
15	57,8	56,5
24	59,3	58,9
48	—	59,7

2) Endzustände für Ferrichlorid und Jodkalium bei stetig gesteigerten Mengen Essigsäure.

Zeit 48 Stunden.

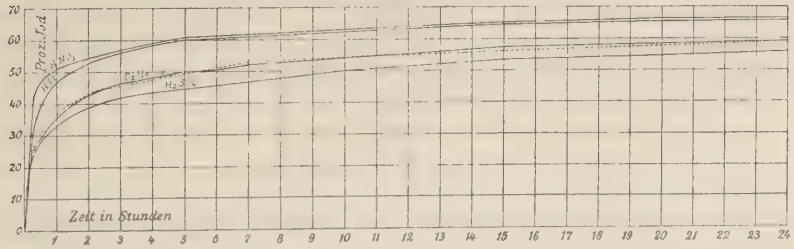
$FeCl_3 + KJ + xC_2H_4O_2$.

x =	Freies Jod
0	59,9
1	59,9
3	59,4
5	58,1
7	57,7
10	56,9
30	51,0
50	48,4
80	43,4

Ergebnisse.

Ein Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Reaktion für die vier untersuchten Säuren (Kurventafel I) zeigt, dass die Menge des freigewordenen Jodes nicht regelmässig von der Avidität der Säure abhängt. Denn die mit der Schwefel-

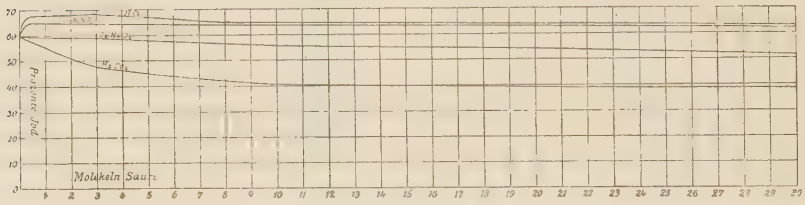
Kurventafel I.



säure erhaltene Kurve bleibt in ihrer ganzen Ausdehnung bedeutend unter der mit Essigsäure erhaltenen zurück, die ihrerseits fast ganz mit der von Seubert und Dorrer erhaltenen Kurve 1 $FeCl_3$: 1 KJ zusammenfällt. Die Essigsäure hat also auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion zwischen Ferrichlorid und Jodkalium einen nur sehr geringen Einfluss, während die Schwefelsäure die dort erhaltene Menge an freiem Jod bedeutend herabdrückt. Die Salzsäure und Salpetersäure aber vermehren die Jodausscheidung beträchtlich. Im Anfange wirkt die Salpetersäure stärker fördernd, um nach langer Zeit von der Salzsäure überholt zu werden.

Für den Verlauf der Reaktion bei stetig gesteigerten Säuremengen zeigt sich dieselbe Abstufung. Die im Endzustande vorhandene Menge freien Jodes bleibt, wie Kurventafel II zeigt, bei der Schwefelsäure wieder am meisten unter dem mit $1FeCl_3 + 1KJ$ erhaltenen „Normalwerte“ zurück, weniger weit bei der Essigsäure,

Kurventafel II.



während die mit Salzsäure und Salpetersäure erhaltenen Mengen durchweg über diesem liegen. Uebereinstimmend zeigt sich bei allen 4 Säuren, dass eine Vermehrung der Säuremenge über eine gewisse Grenze hinaus die Jodausscheidung vermindert, so dass z. B. bei der Salzsäure bereits mit drei Molekeln ein Maximum der Jodmenge erhalten wird. — Die Einwirkung von Essigsäure auf Ferrichlorid ergiebt den gleichen Endzustand, wie ihn Seubert und Rohrer für Ferriacetat bei Gegenwart von drei Aequivalenten Salzsäure beobachteten.

II. Abschnitt.

Ueber die Einwirkung von Ferriacetat auf Jodkalium.

Während Ferriacetat bekanntlich selbst bei Gegenwart freier Essigsäure nicht auf Jodkalium einwirkt, liess sich für die erheblich stärkeren gechlorten Essigsäuren das Gegenteil erwarten, und es erschien nicht ohne Interesse, die Grösse dieses Einflusses mit jenem der schon untersuchten Mineralsäuren zu vergleichen. Die Untersuchungen erstreckten sich ferner auf die Salpetersäure, da von Seubert und Rohrer nur die Salzsäure und die Schwefelsäure berücksichtigt waren.

Eine Ferriacetatlösung wurde durch Auflösen von frisch gefälltem, reinem Eisenhydroxyd in der berechneten Menge Eisessig erhalten und auf Grund wiederholter Eisenbestimmungen auf $^1/_{10}$-normal verdünnt. Die fertige Lösung enthielt im Liter 5,5895 g Fe

(statt 5,588 g). Die drei Chloressigsäuren (von Kahlbaum bezw. Merck bezogen) wurden durch Fraktionieren gereinigt und auf Normalnatron eingestellt. Direkt fällbares Chlor war in denselben nicht vorhanden. Zur Kontrolle der schwieriger rein zu erhaltenden Dichloressigsäure wurden Chlorbestimmungen nach Carius ausgeführt und gegen die berechnete Menge Chlor ein Minderbetrag von 0,14% gefunden, so dass die Säure als rein betrachtet werden konnte.

A. Einwirkung der Salpetersäure auf Ferriacetat und Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion zwischen je einer Molekel Ferriacetat und Jodkalium und drei Molekeln Salpetersäure.

10 ccm $^1/_{10}$n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + 50 ccm H_2O + 30 ccm $^1/_{10}$n-HNO_3 + 10 ccm $^1/_{10}$n-KJ.

Zeit in Stunden	Freies Jod	$(Fe(NO_3)_3$+KJ)
1	36,4	33,4
2	40,2	39,4
3	44,2	41,6
4	45,8	43,1
5	47,2	44,6
6	48,6	45,4
8	49,6	47,1
15	51,6	50,8
18	52,4	51,9
24	52,2	54,0
48	56,4	59,5
72	57,4	59,6
120	56,1	—
240	55,6	—

2) Endzustände für Ferriacetat und Jodkalium bei stetig gesteigerten Mengen Salpetersäure.

Zeit 120 Stunden.

$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + KJ + xHNO_3.

x =	Freies Jod	($Fe(NO_3)_3$ + HJ = 62,3)
1	24,2	
3	56,1	
5	58,0	
7	59,7	
10	59,5	
30	58,0	
50	58,4	
80	59,1	

B. Einwirkung der Monochloressigsäure auf Ferriacetat und Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion zwischen je einer Molekel Ferriacetat und Jodkalium und drei Molekeln Monochloressigsäure.

10 ccm $^1/_{10}$n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$+50 ccm H_2O+30 ccm $^1/_{10}$n-$C_2H_3ClO_2$+10 ccm $^1/_{10}$n-KJ.

Zeit in Stunden	Freies Jod
1	10,4
3	15,0
6	19,5
8	21,5
24	26,6
48	23,2

2) Endzustände für Ferriacetat und Jodkalium bei stetig gesteigerten Mengen Monochloressigsäure.

Zeit 120 Stunden.

$Fe(C_2H_3O_2)_3 + KJ + xC_2H_3ClO_2$.

x =	Freies Jod
0	0
1	14,5
3	29,4
5	32,1
7	33,2
10	33,5
30	26,5
50	21,2
80	15,7

C. Einwirkung der Dichloressigsäure auf Ferriacetat und Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion zwischen je einer Molekel Ferriacetat und Jodkalium und drei Molekeln Dichloressigsäure.

10 ccm $^1/_{10}$-n$Fe(C_2H_3O_2)_3$ +50 ccm H_2O+30 ccm $^1/_{10}$n-$C_2H_2Cl_2O_2$+10ccm $^1/_{10}$n-KJ.

Zeit in Stunden	Freies Jod
1	15,4
3	20,0
6	22,8
8	24,0
15	29,7
24	31,0
48	36,1
120	42,3
240	42,3

2) Endzustände für Ferriacetat und Jodkalium bei stetig gesteigerten Mengen Dichloressigsäure.

Zeit 120 Stunden.

$Fe(C_2H_3O_2)_3 + KJ + xC_2H_2Cl_2O_2$.

x =	Freies Jod
0	0
1	22,4
3	42,3
5	46,6
7	43,9
10	39,2
30	37,3

D. **Einwirkung der Trichloressigsäure auf Ferriacetat und Jodkalium.**

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion zwischen je einer Molekel Ferriacetat und Jodkalium und drei Molekeln Trichloressigsäure.

10 ccm $^1/_{10}$n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$+50 ccm H_2O+30 ccm $^1/_{10}$n-$C_2HCl_3O_2$+10 ccm $^1/_{10}$n-KJ.

Zeit in Stunden	Freies Jod
1	25,6
3	30,2
6	33,2
8	35,6
15	38,2
24	40,0
48	43,8
120	51,2

2) Endzustände für Ferriacetat und Jodkalium bei stetig gesteigerten Mengen Trichloressigsäure.

Zeit 120 Stunden.

$Fe(C_2H_3O_2)_3 + KJ + xC_2HCl_3O_2$.

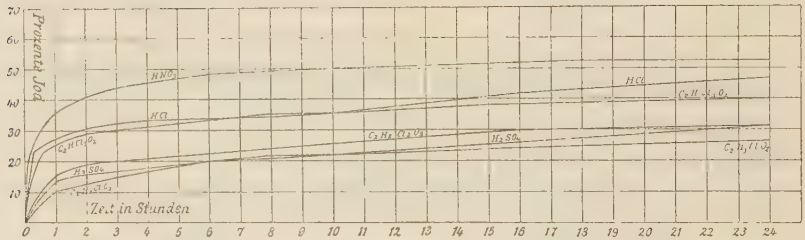
x =	Freies Jod
0	—
1	43,6
3	51,2
5	52,9
7	52,4
10	52,2
30	51,2
50	51,4
80	50,6

Ergebnisse.

(Dieselben sind auf den Kurventafeln III und IV graphisch dargestellt.)

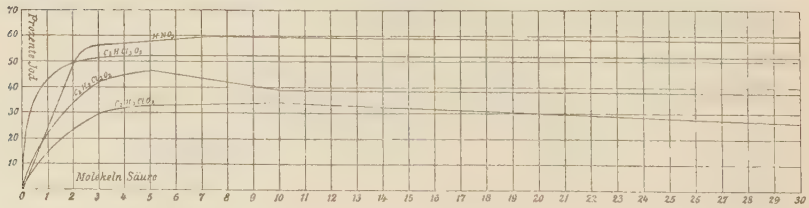
Beim Vergleiche der Einwirkung der vier hier untersuchten Säuren auf Ferriacetat und Jodkalium mit der von Seubert und Rohrer für Schwefelsäure und Salzsäure beobachteten ergiebt sich für den zeitlichen Verlauf der Reaktion Folgendes:

Kurventafel III.



Bei weitem am stärksten wirkt die Salpetersäure. Dann folgt in bedeutendem Abstande die Salzsäure und bald die Trichloressigsäure. Als nächste kommt nach der Stärke der Einwirkung die Dichloressigsäure, hinter der die Schwefelsäure erheblich zurückbleibt. Die Monochloressigsäure endlich ergiebt die geringste Menge freien Jodes.

Kurventafel IV.



Was die Wirkung in Abhängigkeit von der Avidität der Säuren betrifft, so entspricht der Einfluss der drei Chloressigsäuren für sich betrachtet, recht gut ihren Aviditäten. Die Avidität wächst, wenn man die von Ostwald aus der Inversion des Rohrzuckers abgeleiteten Werte annimmt, von der Monochloressigsäure (4,84) zur Dichloressigsäure (27,1) um 22,26; von da bis zur Trichloressigsäure (75,4)

um 48,3; also etwas mehr als $2 \times 22{,}26$ Einheiten. Dementsprechend wächst die Jodmenge (nach 1 St.) von 10,4 auf 15,4 um 5 Einheiten und von 15,4 auf 25,6 um 10,2; also etwas mehr als 2×5 Einheiten.

Während also die Wirkung der nahe verwandten Chloressigsäuren ihren Aviditäten entspricht, ergiebt die Schwefelsäure ähnlich wie beim Ferrichlorid abnorm niedrige Werte. Wie dort ist auch beim Ferriacetat der Einfluss der Salpetersäure am stärksten, nur dass er hier die Wirkung der Salzsäure noch viel stärker überwiegt als beim Ferrichlorid.

Bei einem Vergleich der mit Salpetersäure und den drei Chloressigsäuren mit stetig gesteigerten Säuremengen erhaltenen Kurven ergiebt sich auch hier, dass eine Vermehrung der Säure die Jodausscheidung schliesslich verringert und zwar um so stärker, je schwächer die Säure ist.

Im Anschlusse an die zuletzt besprochenen Versuche mit Ueberschuss von Säuren wurden einige Beobachtungen mit steigenden Mengen Ferriacetat bei Gegenwart einer Molekel Salpetersäure ausgeführt:

x ccm $^1/_{10}$n-$Fe(C_2H_3O_2)_3$ + (80 — x) ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$n-HNO_3 + 10 ccm $^1/_{10}$n- KJ

x =	Freies Jod nach einer Stunde:
10	10,3
20	3,4
30	0,11
40	0,0

Hier zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass eine Vermehrung des Ferriacetats die Menge des freien Jodes vermindert, so dass bei Gegenwart von vier Molekeln Ferriacetat eine Jodausscheidung überhaupt nicht mehr stattfindet. Die Einführung bedeutender Mengen freier Essigsäure an Stelle des Ueberschusses an Ferriacetat übt nur eine sehr geringe abschwächende Wirkung auf die Reaktion, indem bei Gegenwart von 35 Molekeln freier Essigsäure neben je einer Molekel Ferriacetat und Salpetersäure die Jodmenge nach einer Stunde statt 10,3 % noch 8,1% betrug.

Die Umkehrung der Reaktion zwischen Ferriacetat und Jodkalium.

In allen bisher beschriebenen Versuchen wurde weniger als das theoretische Maximum an freiem Jod erhalten. Es wurde daher angenommen, dass neben der Reaktion:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + KJ = Fe(C_2H_3O_2)_2 + KC_2H_3O_2 + J$$

gleichzeitig die entgegengesetzte:

$$Fe(C_2H_3O_2)_2 + KC_2H_3O_2 + J = Fe(C_2H_3O_2)_3 + KJ$$

stattfinde. Der Beweis hierfür wurde ebenso wie von Seubert und Rohrer für Ferrisulfat geführt.

Eine Ferroacetatlösung wurde durch Zusammenbringen von luftfreiem Eisessig mit überschüssigem metallischem Eisen bereitet, mit luftfreiem Wasser verdünnt und in der bekannten Weise mit Hilfe eines kontinuierlich wirkenden Wasserstoffapparates in die Bürette übergeführt. Nach vollständiger Bindung der Essigsäure wurde eine Bestimmung des Eisengehaltes ausgeführt. 50 ccm der Lösung wurden unter Zusatz von Salpetersäure auf 500 ccm verdünnt und davon 20 ccm zur Analyse verwandt. Es wurden aus 20 ccm 0,1993 g Fe_2O_3 gefunden. Demnach wurden zur Darstellung einer $^1/_{10}$-normalen Lösung $\frac{100.159,64}{199,3} = 80,1$ ccm der ursprünglichen Lösung unter Zusatz von 300 ccm normaler Salzsäure mit Wasser auf ein Liter verdünnt, da die neutrale Lösung überhaupt nicht verdünnt werden konnte, ohne sich zu trüben. — Um Jod in gelöster Form in die Reaktion einführen zu können, wurde eine $^1/_{10}$-normale Lösung von KJ. J dargestellt.

Eine $^1/_{10}$-normale Kaliumacetatlösung wurde durch Neutralisieren von 13,791 g entwässerten reinen Kaliumkarbonates mit der berechneten Menge Normalessigsäure und Auffüllen zum Liter erhalten.

Nunmehr wurden je 10 ccm der drei genannten Lösungen zusammengebracht und mit 70 ccm Wasser verdünnt. Es war in der Mischung demnach enthalten das System

$$\text{I.} = Fe(C_2H_3O_2)_2 + 3HCl + KJ + J + KC_2H_3O_2$$

und dasselbe vergleichbar mit dem System

$$\text{II.} = Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3HCl + 2KJ,$$

wofür der Wert der Arbeit von Seubert und Rohrer entnommen werden konnte.

Das System I. ergab nach 22 Tagen 65,4% freies Jod, System II. nach 48 Stunden 62,0%.

Die kleine Differenz in den gefundenen Jodmengen erklärt sich wohl daraus, dass der Endzustand für System I. nach 48 Stunden noch nicht ganz erreicht war. Jedenfalls ist die Annäherung der mit den entgegengesetzten Systemen erhaltenen Gleichgewichtszustände genügend, um die Umkehrbarkeit der Reaktion zu beweisen.

III. Abschnitt.

Die Einwirkung von Ferrichlorid auf Jodkalium bei Gegenwart von Alkalisalzen der gechlorten Essigsäuren.

Da sich ergeben hatte, dass nach Zusatz von drei Aequivalenten Natriumacetat zu Ferrichlorid eine Einwirkung auf Jodkalium überhaupt nicht mehr stattfindet, so wurde gefolgert, dass die bekannte Umsetzung zwischen Ferrichlorid und Natriumacetat quantitativ verlaufe im Sinne der Gleichung:

$$FeCl_3 + 3NaC_2H_3O_2 = 3NaCl + Fe(C_2H_3O_2)_3.$$

Es erschien nun von Interesse zu untersuchen, ob auch bei Ersatz der Essigsäure im Natriumsalz durch eine gechlorte Essigsäure die Umsetzung zwischen Ferrichlorid und dem betreffenden Natriumsalz ebenso oder nur unvollständig einträte.

Andrerseits war zu hoffen, dass sich aus der Einwirkung von Ferrichlorid und chloressigsaurem Alkali auf Jodkalium ein Aufschluss über das Verhalten neutraler chloressigsaurer Ferrisalze gegen Jodkalium gewinnen liesse, indem entsprechend der Gleichung:

$$FeCl_3 + 3NaC_2H_2ClO_2 = Fe(C_2H_2ClO_2)_3 + 3NaCl$$

ein mehr oder weniger vollständiger Umsatz in das Ferrisalz der betreffenden Chloressigsäure zu erwarten war. — Es muss hier hervorgehoben werden, dass wiederholte Versuche, durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in den betreffenden Säuren die Ferrisalze der gechlorten Essigsäuren darzustellen, ergebnislos waren, da stets nur ein sehr geringer Teil des Eisenhydroxyds in Lösung ging.

Zunächst wurde für das bei der Mischung von Ferrichlorid mit chloressigsaurem Natrium als Nebenprodukt auftretende Chlornatrium bewiesen, dass es keinen wesentlichen Einfluss auf die Jodausscheidung ausübt. Die folgenden Versuche erläutern dies:

Zeit 24 Stunden.

	Freies Jod	(Dasselbe ohne NaCl)
1 $FeCl_3$ + 1 KJ + 3 NaCl =	59,8	58,9
1 $FeCl_3$ + 4 KJ + 3 NaCl =	93,3	94,1
5 $FeCl_3$ + 1 KJ + 3 NaCl =	91,9	90,3

Nunmehr wurden $^1/_{10}$-normale Ferrichloridlösungen hergestellt, die ausserdem auf eine Molekel Ferrichlorid drei Molekeln chloressigsauren Natriums im Liter enthielten.

Je 300 ccm Normalnatronlauge wurden mit je 300 ccm normaler Mono-, Di- und Trichloressigsäure neutralisiert, mit je 100 ccm normalen Ferrichlorids versetzt und mit Wasser zu je einem Liter verdünnt. Die Einwirkung der drei so erhaltenen Gemische auf Jodkalium wurde nach verschiedenen Richtungen untersucht.

A. Einwirkung von Ferrichlorid und Natriummonochloracetat auf Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion.

10 ccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + 3$NaC_2H_2ClO_2$) + 80 ccmH_2O + 10 ccm $^1/_{10}$n-KJ.

Zeit in Stunden	Freies Jod
1	9,0
3	15,5
6	20,0
9	23,4
24	30,0
48	31,0
120	26,4

2) Endzustände mit steigenden Mengen Jodkalium.

10 ccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + 3$NaC_2H_2ClO_2$) + (90 − x)ccmH_2O + xccm $^1/_{10}$n-KJ.

x =	Freies Jod	
	nach 48 St.	nach 120 St.
10	31,0	26,4
50	59,9	53,4
90	68,1	64,4

3) Endzustände mit steigenden Mengen Eisensalz.

xccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + 3$NaC_2H_2ClO_2$) + (90 − x)ccmH_2O + 10 ccm $^1/_{10}$n-KJ

x =	Freies Jod	
	nach 48 St.	nach 120 St.
10	31,0	26,4
50	38,4	32,5
90	32,3	21,5

B. Einwirkung von Ferrichlorid und Natriumdichloracetat auf Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion.

10 ccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + $3NaC_2HCl_2O_2$) + 80 ccmH_2O + 10 ccm $^1/_{10}$n-KJ

Zeit in Stunden	Freies Jod
1	30,7
3	40,3
6	44,4
8	46,6
24	53,9
48	57,2
120	53,1

2) Endzustände mit steigenden Mengen Jodkalium.

10 ccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + $3NaC_2HCl_2O_2$) + (90 — x) ccmH_2O + x ccm $^1/_{10}$n-KJ

x =	Freies Jod	
	nach 48 St.	nach 120 St.
10	56,6	58,2
50	89,3	89,2
90	92,5	93,5

3) Endzustände mit steigenden Mengen Eisensalz.

x ccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + $3NaC_2HCl_2O_2$) + (90 — x) ccmH_2O + 10 ccm $^1/_{10}$n-KJ

x =	Freies Jod	
	nach 48 St.	nach 120 St.
10	56,6	58,2
50	89,6	87,0
90	91,5	91,8

C. Einwirkung von Ferrichlorid und Natriumtrichloracetat auf Jodkalium.

1) Zeitlicher Verlauf der Reaktion.

10 ccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + $3NaC_2Cl_3O_2$) + 80 ccmH_2O + 10 ccm $^1/_{10}$n-KJ

Zeit in Stunden	Freies Jod
1	37,1
3	43,4
6	49,4
8	51,0
24	57,9
48	59,8
120	59,9

2) Endzustände mit steigenden Mengen Jodkalium.

10 ccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + $3NaC_2Cl_3O_2$) + (90 — x)ccmH_2O + x ccm $^1/_{10}$n-KJ

x =	Freies Jod	
	nach 48 St.	nach 120 St.
10	59,8	59,9
50	92,0	91,4
90	94,7	94,7

3) Endzustände mit steigenden Mengen Eisensalz.

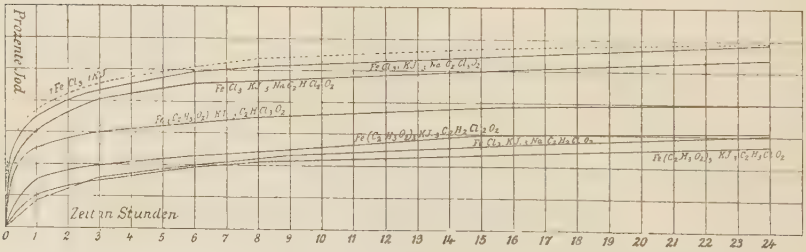
x ccm $^1/_{10}$n-($FeCl_3$ + $3NaC_2Cl_3C_2$) + (90 — x) ccmH_2O + 10 ccm $^1/_{10}$n-KJ

x =	Freies Jod	
	nach 48 St.	nach 120 St.
10	59,8	59,9
50	92,9	94,3
90	97,1	98,6

Ergebnisse.

Zunächst zeigt sich bei einem Vergleich der mit den drei Systemen A, B und C erhaltenen Zeitkurven (Kurventafel V) eine abnorm hohe Lage bei dem System mit Dichloressigsäure. Die mit Ferrichlorid und Natriumtrichloracetat gefundene Kurve liegt, wie nach der Avidität der Trichloressigsäure zu erwarten war, ziemlich nahe unter der mit Ferrichlorid und Chlornatrium erhaltenen. —

Kurventafel V.



Andrerseits liegt die mit Ferrichlorid und Natriummonochloracetat erhaltene Kurve nur wenig über der mit Ferriacetat und Monochloressigsäure gefundenen.

Offenbar erhält nun die Kurve für das hypothetische Ferrimonochloracetat durch die mit Ferriacetat und Monochloressigsäure gefundene ihren unteren Grenzwert. Ihre obere Grenze ist durch die mit Ferrichlorid

und Natriummonochloracetat erhaltene gegeben. Durch die nahe benachbarte Lage der die beiden Grenzwerte bildenden Kurven ist also die Kurve des neutralen Ferrimonochloracetats ziemlich genau bestimmt. — Andrerseits ergiebt sich unmittelbar, dass in der Mischung von Ferrichlorid und Natriummonochloracetat die Umsetzung zu Ferrimonochloracetat und Chlornatrium nahezu vollständig ist.

Für die beiden andren Chloressigsäuren liegen die entsprechenden Kurven (Kurventafel VI) so weit auseinander, dass keine ähnlichen Schlüsse gezogen werden können. Jedoch scheint die Umsetzung zwischen Ferrichlorid und dichloressigsaurem Natrium viel geringer zu sein, als nach den Aviditätsverhältnissen zu erwarten wäre.

Was die für die drei Systeme nach zwei Richtungen ausgeführten Versuche mit längerer Dauer betrifft, so wirkt in den Systemen B und C ein Ueberschuss von Ferrisalz ähnlich fördernd auf die Jodausscheidung wie ein solcher von Jodkalium. Für System A ist bemerkenswert, dass ein Ueberschuss von fünf Molekeln Eisensalz die Jodausscheidung erhöht, von neun Molekeln aber wieder erniedrigt. Eine ähnliche merkwürdige Erscheinung hatte sich, wie früher erwähnt, auch beim Ferriacetat ergeben.

Schlussbetrachtung.

Im allgemeinen hat sich also als Regel ergeben, dass ein Zusatz von freier Säure zu der Mischung von Ferriacetat und Jodkalium ein Freiwerden von Jod bewirkt und zwar um so mehr, je grösser die Avidität der betreffenden Säure ist. Die Vermehrung der freien Säure über ein gewisses Mass hinaus lässt jedoch die Menge des freien Jodes wieder zurückgehen und zwar ist der Rückgang um so stärker, je schwächer die Säure ist. — Während das Ferriacetat für sich allein überhaupt nicht auf Jodkalium einwirkt, erklärt sich seine Wirksamkeit bei Gegenwart stärkerer Säuren wohl daraus, dass es in der verdünnten Lösung ziemlich vollständig „hydrolysiert“ ist, gemäss der Gleichung:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3HOH = Fe(OH)_3 + 3C_2H_4O_2.$$

Die Lösung enthält daher im Wesentlichen das Eisen als kolloïdales Ferrihydroxyd, das für sich allein aus dem Jodkalium kein

Jod frei machen kann. Durch Zusatz einer stärkeren Säure wird die Hydrolyse mehr und mehr aufgehoben und schliesslich der gleiche Zustand erreicht, wie in der Lösung des Ferrisalzes der betreffenden Säure oder um das gleiche etwas einfacher auszudrücken, es bildet sich das Ferrisalz der stärkeren Säure. Dieses setzt sich nun mit dem Jodkalium unter Freiwerden von Jod um nach dem Schema:

$$\overset{\cdots}{Fe}R_3 + KJ = \overset{\cdot\cdot}{Fe}R_2 + KR + J$$

Diese Gleichung besagt im wesentlichen dasselbe wie die von F. W. Küster[1]) gelegentlich einer Interpretation der Seubert'schen Arbeiten vom Standpunkte der Dissociationshypothese aus gegebene Formulierung:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J^{1} = Fe^{\cdot\cdot} + J,$$

denn $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bedeutet schliesslich doch auch Ferrisalz in Lösung, J^{1} oder „negativ geladenes" Jod ist „gebundenes" oder als Jodid vorhandenes Jod, $Fe^{\cdot\cdot}$ ist Ferrosalz, und „elektrisch neutrales" Jod ist das, was uns eben als „freies" Jod erscheint.

Eine stark vermehrte Zufuhr an freier Säure lässt die Menge des freien Jodes zurückgehen, wohl in der Weise, dass die nach der Gleichung:

$$\overset{\cdots}{Fe}R_3 + KJ = \overset{\cdots}{Fe}R_2J + KR$$

intermediär gebildete Verbindung bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses an HR in geringerem Masse entsteht, die Abspaltung von freiem Jod nach der Gleichung:

$$\overset{\cdots}{Fe}R_2J = \overset{\cdot\cdot}{Fe}R_2 + J$$

also auch in geringerem Masse statthat.

In der Wirkung auf das Endergebnis, d. h. die Verringerung des freien Jodes, kommt diese Annahme auf das gleiche hinaus wie die Auffassung von Küster, dass ein grösserer Ueberschuss von Säure verzögernd wirkt, „indem die Wasserstoffionen die Jonisation des Jodids zurückdrängen, also die Zahl der Jodionen verringern, die Säureionen aber der Jonenspaltung des Ferrisalzes hinderlich sind, also auch die Zahl der Ferrionen verkleinern"; mit andern Worten; es tritt weniger Jodid mit dem Ferrisalze in Wechselwirkung und die Beständigkeit des letzteren ist somit eine erhöhte.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **11**, 155.